

PCT/CN03/00857

证 明

REC'D 25 NOV 2003

WIPO

PCT

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003 04 14

申 请 号： 03 1 09561.5

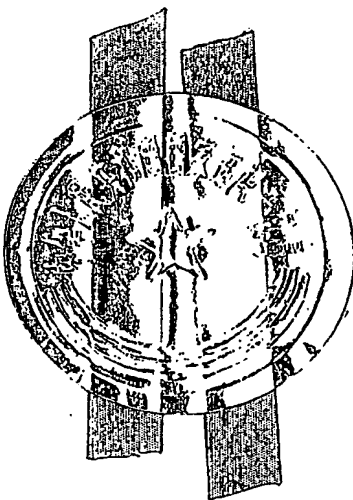
申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 真空无污染提取砷的方法及其系统

申 请 人： 北京鑫化嘉业技术有限责任公司

发明人或设计人： 罗文洲

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川

2003 年 11 月 10 日

1、一种真空无污染提取元素砷的方法，其依次包含下列步骤：

(1)、将含砷精矿物料和铁粉装入熔炼室内；

(2)、将熔炼室升温到 100℃-300℃后保温，排除物料中的水蒸气和少量灰尘；

(3)、在残压 $\leq 50\text{Pa}$ 的状态下，将熔炼室和结晶室升温到 300-500℃后保温，排除物料中挥发的砷的硫化物；

(4)、保持结晶室温度 300-500℃，将熔炼室升温到 500-600℃后保温，排除物料中分解出的气态元素硫；

(5)、将熔炼室升温到 600-760℃后保温，同时将结晶室降温到 270-370℃后保温，从物料中产生的元素砷蒸气在结晶室内结晶，得到元素砷；

(6)、将熔炼室和结晶室降温到 150℃以下，充入大气，待室内外气压基本相等时，剥离砷及排渣。

2、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于将物料装入所述熔炼室之前，还有一个将砷精矿物料粉碎成粒径为 0.1mm-2mm 的步骤。

3、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述铁粉的重量占含砷精矿物料重量 2-4%。

4、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤 (2) 中保温时间为 1-2 小时。

5、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤 (3) 中保温时间为 1-2 小时。

6、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤 (4) 中保温时间为 1-3 小时。

7、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤 (5) 中熔炼室和结晶室的保温时间分别为 3-7 小时。

9、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤 (2) 中熔炼室温度为 200-300℃。

10、如权利要求 9 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤 (2) 中熔炼室温度为 250-300℃。

11、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤（3）中熔炼室温度为 450-500℃。

12、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤（3）中结晶室温度为 400-450℃。

5 13、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤（4）中熔炼室温度为 550-600℃。

14、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤（4）中结晶室温度为 400-450℃。

10 15、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤（5）中熔炼室的温度为 650-750℃。

16、如权利要求 15 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤（5）中熔炼室的温度为 700-750℃。

17、如权利要求 1 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其特征在于所述步骤（5）中结晶室的温度为 300-360℃。

15 18、一种用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于包括感应加热装置，熔炼装置，恒温结晶装置，自动排渣装置，收尘装置，自动控温装置，真空测量装置和真空抽气装置，其中所述恒温结晶装置通过可拆卸的装置固定于所述熔炼装置之上，其内部的熔炼室与所述恒温结晶装置的结晶室相通，其底部与所述自动排渣装置连接，所述熔炼装置、恒温结晶装置和自动排渣装置之间均
20 设有真空密封，所述恒温结晶装置通过收尘进气管道与所述收尘装置连接，该收尘装置通过装设有真空测量装置的管道与所述真空抽气装置连接，所述感应加热装置上的感应器设置于所述熔炼装置上，所述自动控温装置的热电偶分别安装在所述熔炼装置和恒温结晶装置上。

19、如权利要求 18 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于
25 所述熔炼装置包括：由可分离的坩埚底（8'）、坩埚盖（26）和坩埚壁（8）构成的坩埚，套装在坩埚外部的真空炉壳（7），以及在所述坩埚坩埚底（8'）中心位置垂直安装的一中空聚排气管（9），所述坩埚内壁与所述聚排气管（9）外壁形成所述的熔炼室，并通过所述聚排气管（9）上端与所述结晶室相通，该聚排气管（9）管壁上均匀分布有外低内高的斜孔，在该聚排气管（9）内下方还装有一个穿过
30 所述坩埚底（8'）与一抽风机相连的水蒸气排出管（1）。

20、如权利要求 19 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述聚排气管（9）上每个斜孔的中心线与所述聚排气管（9）的中心线在同一平面内，并与所述聚排气管（9）的下端面构成 20-40 度的斜角。

21、如权利要求 19 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于
5 所述的坩埚由抗腐蚀、导热的材料制成。

22、如权利要求 21 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述的坩埚由石墨制成。

23、如权利要求 19 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述感应加热装置的感应器为中频感应器，该中频感应器整体浇灌在绝缘材料里并套设于所述坩埚外真空炉壳（7）内，所述感应加热装置还包括中频电
10 源、电热电容器、中频隔离变压器，所述中频隔离变压器连接在所述中频感应器的电输入端与中频电源之间。

24、如权利要求 19 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述感应加热装置的感应器为中频感应器，该感应器套设于所述真空炉壳
15 （7）的外面，所述感应加热装置还包括中频电源、电热电容器。

25、如权利要求 24 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述真空炉壳（7）用耐高温、绝缘、不导磁、不导电、不漏气的材料制成。

26、如权利要求 25 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述真空炉壳（7）用陶瓷、4-氟乙烯塑料网制成。

27、如权利要求 24 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于
20 所述坩埚壁（8）与所述真空炉壳（7）之间的缝隙用绝热材料堵塞。

28、如权利要求 18 所述的一种用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述的恒温结晶装置包括无底部的外壳（14）及内壳（13）、安装在一
25 支承体上的多个多孔结晶板（15）以及安装于所述外壳（14）上并在壳体内部中心位置垂直方向延伸的中心加热管（16），所述内壳（13）内的空间形成所述结晶室，所述内壳（13）及多孔结晶板（15）的支承通过可拆卸的装置与
所述外壳（14）固定为一体。

29、如权利要求 28 所述的一种用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征
30 在于所述恒温结晶装置的外壳（14）及内壳（13）之间存在一个微小的环形缝隙，所述环形缝隙的下端填塞有耐火材料。

30、如权利要求 18 所述的一种用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述自动控温装置包括：一个插装在结晶室外壳（14）上测量结晶室内温度的热电偶（5），一个插装在炉底上测量熔炼室温度的热电偶（5），以及通过补偿软线与上述两个热电偶（5）及所述感应加热装置连接、用于分别控制炉内及结晶室内温度的温度控制器。

31、如权利要求 18 所述的一种用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述熔炼装置通过支承物（24）以悬空于地面的方式安装，该熔炼装置还包括一个与所述坩埚底部（8'）固联为一体的炉底（6）；所述自动排渣装置包括：漏斗（4）、渣车（3）以及安装于漏斗上的液压升降装置（2），所述炉底（6）通过液压升降装置（2）的顶撑与真空炉壳（7）连接，两者之间通过真空密封条做真空密封，该液压升降装置（2）下降时可带动所述炉底（6）和所述坩埚底部（8'）与所述坩埚埚壁（8）分离。

32、如权利要求 31 所述的一种用于真空无污染提取元素砷的系统，其特征在于所述坩埚底部（8'）与所述炉底（6）之间还设有一保温材料层。

真空无污染提取砷的方法及其系统

5 技术领域

本发明涉及一种真空无污染提取元素砷的方法，尤其涉及一种从毒砂精矿或废弃的含砷尾矿精矿中直接提取元素砷的方法；本发明还涉及一种用于真空无污染提取元素砷的系统。

10 技术背景

现有的炼砷方法都是常压焙烧还原法。所谓常压，是炉内的气压等于炉外的大气压，炉内外气流连通。所谓还原，就是提砷炉必须以砒霜(As_2O_3)为原料，也就是说首先必须将矿物进行氧化焙烧制得 As_2O_3 ，然后在高温下用电热还原炉和碳将 As_2O_3 还原成元素砷。这种提砷方法的缺点是：(1)废渣里有砷的氧化物，毒性很大，无法避免对地下水及空气的污染。(2)焙烧过程产生砷酸铁及砷的氧化物残留在渣中，不仅渣的毒性大，砷的回收率也低。(3)焙烧过程产生的 SO_2 浓度达不到制酸要求，通常只用石灰水喷淋处理 SO_2 ，无法达到 SO_2 的排放标准。(4)从矿物的焙烧到产出元素砷的过程中，每一操作环节都避免不了对环境的污染。

20 为了克服用 As_2O_3 为原料，在常压还原炉中生产元素砷存在的上述缺点，有些研究单位用真空法从含砷精矿中直接提取元素砷做过一些小试验。如现有技术中（中国有色金属学报 4 卷 1 期，1993 年）从钴矿中脱除砷的公斤级实验，其目的是为下一步湿法提取元素钴创造条件。试验所依据的理论是使钴精矿中的钴、铁、镍与砷的化合物在真空下进行热分解，使之析出元素砷。实验条件
25 为：残压 6—10Pa，温度为 1100—1200℃。但实验结果还存在许多问题：(1)砷的品位达不到国际 99%砷的要求，只能达到 76—92%的粗砷，即使再次蒸馏也很难达到产品要求，且成本很高。(2)由于熔炼温度高达 1100—1200℃，物料处于半熔化状态，要应用到工业生产上，排渣是困难的。(3)排气问题未能解决。当炉内产生砷蒸气及水蒸气时，使被熔炼物料产生喷溅并产生大量灰尘污染砷
30 产品，无法得到合格砷。(4)渣含砷高达 10—18%，不仅砷的回收率低，而后续

的熔炼工序中仍存在要求脱砷的问题。

又如现有的卧式旋转真空炉，从毒砂矿中提取元素砷做了中小型试验，但问题很多，直到现在无法用于工业生产，主要存在如下问题：(1)转动炉体的砷腐蚀问题未能解决，炉寿命很低，无法适应工业生产。(2)由于炉体转动，迫使物料不断翻动的过程中，产生了大量的灰尘，严重污染了产品，这是它的第二个致命弱点。(3)排气问题未能解决。高温下物料中的结晶水产生的水蒸气直接进入了真空机组，常使真空泵无法正常运转，也常使真空电磁阀失灵，无法保证真空度要求，有时因真空泵内积水造成泵内机件生锈而使真空泵报废。这些事故出现，常导致真空系统漏气而造成 As_2O_3 的污染。(4)由于炉壳在不断地旋转，要想测出转动体内部的真实温度是很困难的。加之这种炉型把熔炼室和结晶室都设在同一炉壳里面，两室的联接处的温度更难控制。(5)排渣和剥离产品不能同时进行，而必须先剥离产品，后排渣，这就大大延长了操作时间。(6)旋转卧式炉的熔炼室（料室）的有效装料容积小，且必须小于熔炼室实际容积的一半，否则转动时，料就从排气孔（也是装料孔）中流出，并不断流进结晶室，和产品相混。由于上述问题的存在，导致卧式旋转真空炉无法用于工业生产。

还有已知的利用毒砂矿在真空下进行热分解提取元素砷的一百克级小试验。试验用的矿料是纯毒砂矿。首先将矿物进行精选，除去大部分杂质，然后再用硫酸高铁浸出，使其中的 FeS_2 等硫化物除去，得到的是纯毒砂矿作为入炉原料，虽然得到合格的元素砷，但是，纯毒砂矿作入炉原料对小试验来说是容易做到的，而工业生产是无法满足这么苛刻的条件。再说，这种 100 克级真空炉，它的熔炼室、结晶室、收尘室均为一体，只是到停炉降温后，从炉壳内壁（坩埚内壁）上括下元素砷的颗粒。这种试验仅能说明毒砂矿在真空下能热分解，析出元素砷的事实成立。

也有人采用过炉内微负压操作，使毒砂矿热分解析出元素砷的试验。所谓微负压，就是炉内外的压差约为 10 mm 水柱。但微负压试验同样只能说明毒砂矿热分解析出元素砷的事实成立，而无法消灭 As_2O_3 产生的条件，离工业生产的差距还很远。

发明内容

本发明的目的在于提供一种真空无污染提取元素砷的方法；本发明的另一

目的在于提供一种在真空无污染提取元素砷的方法中所用的系统。为克服上述缺陷，本发明提供的一种真空无污染提取元素砷的方法依次包含下列步骤：

(1)、将含砷精矿物料和铁粉装入熔炼室内；

(2)、将熔炼室升温到 100℃-300℃后保温，排除物料中的水蒸气和少量灰尘；

5 (3)、在残压 $\leq 50\text{Pa}$ 的状态下，将熔炼室和结晶室升温到 300-500℃后保温，排除物料中挥发的砷的硫化物；

(4)、保持结晶室温度 300-500℃，将熔炼室升温到 500-600℃后保温，排除物料中分解出的气态元素硫；

10 (5)、将熔炼室升温到 600-760℃后保温，同时将结晶室降温到 270-370℃后保温，从物料中产生的元素砷蒸气在结晶室内结晶，得到元素砷；

(6)、将熔炼室和结晶室降温到 150℃以下，充入大气，待室内外气压基本相等时，剥离砷及排渣。

将含砷精矿物料放入坩埚内，为了限制元素硫的排出造成砷产品被污染，在物料中加铁粉来固定硫，即 $\text{Fe} + \text{S} \rightleftharpoons \text{FeS}$ ，使硫以 FeS 的形式留在渣中，
15 拧紧结晶室安装螺母 12，开始起动感应加热装置。当温度升到 100—300℃后保温，矿物中产生的水蒸气连同少量灰尘一同聚集到中心多斜孔聚排气管 9 内，同时把水蒸气排出管 1 接到抽风机上，使水蒸气连同少量灰尘经炉底紧固螺钉 27 及水蒸气排出管 1 排出炉外。确保水蒸气及灰尘不会污染结晶室及真空系统。当水蒸气排完后，堵死水蒸气排出口，并继续升温。

20 利用感应加热装置将熔炼室和结晶室的温度都升到 300—500℃后保温，物料中砷的硫化物激烈挥发为气态(如 As_2S_2 、 As_4S_4 As_2S_3 等)，并经聚排气管的斜孔聚集到聚排气管 9 的中心，不断流进结晶室。此时由于结晶室的温度在 300—500℃左右，砷的硫化物的蒸气压很高，无法在结晶室内停留，便继续流到收尘室，可定期从收尘器排尘口排出，作为付产品再利用。

25 保持结晶室上述温度 300-500℃，将熔炼室升温到 500-600℃后保温，物料中的黄铁矿(FeS_2)分解出一个硫： $\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{S}(\text{气})$ ，元素硫与原料中的铁粉化合成 FeS，使元素硫以 FeS 的形式留在渣中。

当硫全部固化及砷的各种硫化物全部排到收尘室后，将物料继续升温到 600-760℃，毒砂开始激烈分解，产生元素砷蒸气：

30 $\text{FeAsS} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{As}(\text{气})$ $\text{FeAsS}_2 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{As}(\text{气}) + \text{S}(\text{气})$

此时，熔炼室需要在 600–760℃ 保温，结晶室要在 270–370℃ 保温。由于中心多斜孔聚排气管 9 的作用，使物料中任意一点处的砷蒸气都可从最邻近的一个斜孔排入聚排气管的中心，形成砷气流，不断往上流进恒温结晶室，并在多孔结晶板 15 上结晶成 α 砷产品。砷蒸气不断进入结晶室的全过程，结晶室的温度都必须控制在 270–370℃ 内。若温度过高，砷蒸气将流进收尘室，得不到产品，若温度过低，得到的是 β 砷和 γ 砷，而得不到 α 砷产品。

停机降温及剥离产品。当物料中的毒砂彻底分解完毕，没有砷蒸气产出时，对结晶室内、外壳体采取降温措施。当温度降到 150℃ 以下时，从充气阀 11 充入大气，直到 U 型压力计的水银柱高差为零时，即可吊开结晶室剥离产品及排渣。准备下一个工作循环。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，将物料装入所述熔炼室之前，还有一个将砷精矿物料粉碎成粒径为 0.1mm–2mm 的步骤。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中所述铁粉的重量占含砷精矿物料重量 2–4%。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（2）中保温时间为 1–2 小时。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（3）中保温时间为 1–2 小时。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（4）中保温时间为 1–3 小时。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（5）中熔炼室和结晶室的保温时间分别为 3–7 小时。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（2）中熔炼室温度优选为 200–300℃，更优选为 250–300℃。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（3）中熔炼室温度优选为 450–500℃，

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（3）中结晶室温度优选为 400–450℃。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（4）中熔炼室温度优选为 550–600℃。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（4）中结晶室温度优选为 400-450℃。

所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（5）中熔炼室的温度优选为 650-750℃，更优选为 700-750℃。

5 所述的真空无污染提取元素砷的方法，其中前述步骤（5）中结晶室的温度为 300-360℃。

本发明提供的真空无污染提取元素砷的方法是在真空条件下，大气不参与炉内物料的化学反应，因此从根本上消灭了巨毒物 As_2O_3 产生的条件，也从根本上消灭了废气及废水产生的条件。而废渣则不仅无毒（无砷的氧化物），且渣
10 含铁 > 55%，有再利用价值。因此，本发明彻底解决了炼砷过程长期存在的砷污染问题。本发明提供的方法还可以用于有色冶炼厂的高砷烟尘中提取元素砷，回收烟尘中的有价金属；也可以用于许多需要脱除砷的含砷物料的脱砷处理。这是炼砷行业中环保技术的重大突破。

本发明提供的一种用于真空无污染提取元素砷的系统，其包括感应加热装置，熔炼装置，恒温结晶装置，自动排渣装置，收尘装置，自动控温装置，真空测量装置和真空抽气装置，其中所述恒温结晶装置通过可拆卸的装置固定于
15 所述熔炼装置之上，其内部的熔炼室与所述恒温结晶装置的结晶室相通，其底部与所述自动排渣装置连接，所述熔炼装置、恒温结晶装置和自动排渣装置之间均设有真空密封，所述恒温结晶装置通过收尘进气管道与所述收尘装置连接，
20 该收尘装置通过装设有真空测量装置的管道与所述真空抽气装置连接，所述感应加热装置上的感应器设置于所述熔炼装置上，所述自动控温装置的热电偶 5 分别安装在所述熔炼装置和恒温结晶装置上。

所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述熔炼装置包括：由可分离的坩埚底 8'、坩埚盖和坩埚壁 8 构成的坩埚，套装在坩埚外部的真空炉壳 7，以
25 及在所述坩埚坩埚底 8' 中心位置垂直安装的一中空聚排气管 9，所述坩埚内壁与所述聚排气管 9 外壁形成所述的熔炼室，并通过所述聚排气管 9 上端与所述结晶室相通，该聚排气管 9 管壁上均匀分布有外低内高的斜孔，在该聚排气管 9 内下方还装有一个穿过所述坩埚底 8' 与一抽风机相连的水蒸气排出管 1。

所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述聚排气管 9 上每个斜孔
30 的中心线与所述聚排气管 9 的中心线在同一平面内，并与所述聚排气管 9 的下

端面构成 20-40 度的斜角。

所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述的坩埚由抗腐蚀、导热的材料制成，优选由石墨制成。

5 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述感应加热装置的感应器为中频感应器，该中频感应器整体浇灌在绝缘材料里并套设于所述坩埚外真空炉壳 7 内，所述感应加热装置还包括中频电源、电热电容器、中频隔离变压器，所述中频隔离变压器连接在所述中频感应器的电输入端与中频电源之间。

10 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述感应加热装置的感应器为中频感应器，该感应器套设于所述真空炉壳 7 的外面，所述感应加热装置还包括中频电源、电热电容器。

所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述真空炉壳 7 用耐高温、绝缘、不导磁、不导电、不漏气的材料制成，优选用陶瓷、4-氟乙烯塑料网制成。

15 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述坩埚壁 8 与所述真空炉壳 7 之间的缝隙用绝热材料堵塞。

所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述的恒温结晶装置包括无底部的外壳 14 及内壳 13、安装在一支承体上的多个多孔结晶板 15 以及安装于所述外壳 14 上并在壳体内部中心位置垂直方向延伸的中心加热管 16，所述内壳 13 内的空间形成所述结晶室，所述内壳 13 及多孔结晶板 15 的支承体通过可拆卸的装置与所述外壳 14 固定为一体。

20 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述恒温结晶装置的外壳 14 及内壳 13 之间存在一个微小的环形缝隙，所述环形缝隙的下端添塞有耐火材料。

25 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述自动控温装置包括：一个插装在结晶室外壳 14 上测量结晶室内温度的热电偶 5，一个插装在炉底 6 上测量熔炼室温度的热电偶 5，以及通过补偿软线与上述两个热电偶 5 及所述感应加热装置连接、用于分别控制炉内及结晶室内温度的温度控制器。

30 所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述熔炼装置通过支承物 24 以悬空于地面的方式安装，该熔炼装置还包括一个与所述坩埚坩底 8' 固联为一体的炉底 6；所述自动排渣装置包括：漏斗 4、渣车 3 以及安装于漏斗 4 上的液

压升降装置 2，所述炉底 6 通过液压升降装置 2 的顶撑与真空炉壳 7 连接，两者之间通过真空密封条做真空密封，该液压升降装置 2 下降时可带动所述炉底 6 和所述坩埚底部 8' 与所述坩埚坩壁 8 分离。

所述的用于真空无污染提取元素砷的系统，其中所述坩埚底部 8' 与所述炉底 6 之间还设有一保温材料层。

本发明提供的用于真空无污染提取元素砷的系统中的熔炼室内壁由抗腐蚀、导热的材料形成，解决了现有的卧式旋转真空炉的腐蚀、炉寿命低的问题；由于本真空熔炼装置通过支承物固定，避免炉体转动中物料的翻动所产生的大量的灰尘，而严重污染了产品的致命弱点，且很容易测量温度；本真空熔炼装置的熔炼室中聚排气管 9 内下方装有一个与一抽风机相连的水蒸气排出管 1，避免了高温下物料中的结晶水产生的水蒸气直接进入了真空机组，使真空泵无法正常运转，也使真空电磁阀失灵，无法保证真空度要求，有时因真空泵内积水造成泵内机件生锈而使真空泵报废的问题；由于系统分别设置熔炼装置，恒温结晶装置，自动排渣装置和收尘装置，能够得到纯净的产品，使得熔炼室和结晶室的温度很容易控制，且排渣和剥离产品能够同时进行；由于本系统采用立式结构，从而增大了熔炼室有效装料容积。本系统克服了现有的卧式旋转真空炉存在的问题，适应了工业生产。其具有三个功能：①能在较低的温度下使毒砂矿中的砷彻底分解出来，并得到国标元素砷。②能使毒砂矿或黄铁矿中分解出的元素硫及挥发出来的各种砷的硫化物，聚集到收尘室内，从收尘室得到这种付产品。③提砷全过程无废水、废气及毒渣排放。

附图说明

图 1 为本发明提供的用于真空无污染提取元素砷的方法流程图；

图 2 为本发明提供的用于真空无污染提取元素砷的系统的一结构示意图；

图 3 为本发明提供的用于真空无污染提取元素砷的系统的另一结构示意图；

具体实施方式

现结合附图对本发明提供的真空无污染提取元素砷的方法及其用于真空无污染提取元素砷的系统进一步说明。

请参阅图 2 所示的用于真空无污染提取元素砷的系统的一结构示意图，简要说明本发明的主体设备结构特征及工作原理。

本发明提供的一种用于真空无污染提取元素砷的系统，熔炼装置通过螺栓螺母与恒温结晶装置连接，二者之间是用橡胶条作真空密封；熔炼装置通过液
5 压升降装置 2 与液压操纵炉底自动排渣装置连接；恒温结晶装置通过收尘进气管道 17 左端的法兰与收尘装置连接，左右法兰之间用“O”型橡胶圈作真空密封；收尘装置通过不锈钢管和电磁阀 23 与真空抽气装置连接；中频感应加热装置通过感应器 10 与熔炼装置连接，感应器 10 与中频加热装置各环节是通过
10 软电缆连接；控温装置通过热电偶 5 及补偿软导线与各控温仪表连接。通过热电偶 5 的信息反馈，来指挥可控硅自动调整功率大小，从而达到控温目的；测压装置是用真空胶管及测压管接头 20 与麦氏真空计 U 型压力计相连，由其上读出真空度数据。

放在真空炉支承 24 上的不锈钢真空炉壳 7 内，放有中频加热部分 10，为了防止真空放电，一方面必须把整个中频感应器用绝热材料浇灌密封起来，严
15 防感应器对地短路。另一方面，在中频感应器的电输入端与中频电源之间连接中频隔离变压器，目的是降低中频输出电压，进一步防止炉内真空放电。

石墨坩埚底 8' 的中心垂直安装有一个中空的多孔聚排气管 9，该聚排气管 9 上端与恒温结晶装置相通，并使多斜孔聚排气管 9 与石墨坩埚底 8' 固联为一体。聚排气管上均匀分布有从外到里往上斜的斜孔，每个斜孔与聚排气管的下
20 端面构成 30 度斜角。这些斜孔的作用是，使炉内物料中产生的各种气体都能从最短的距离，最小的流动阻力，聚集到聚排气管的中心，再由聚排气管进入恒温结晶室的多孔结晶板 15 上，结晶成砷产品。中心聚排气管能大大减少被熔炼物料中产生的各种气体的流动阻力。如砷蒸气，水蒸气，砷的各种硫化物蒸气等。同时使渣含砷降低到最大限度。在该聚排气管 9 内下方还装有一个穿
25 过所述石墨坩埚底 8' 与一抽风机相连的水蒸气排出管 1。

液压操纵炉底自动排渣装置包括渣车 3，排渣漏斗 4，液压升降装置 2，升降炉底 6，该升降炉底 6 与石墨坩埚底 8' 通过保温材料层固联为一体，炉底 6 与不锈钢真空炉壳 7 通过液压升降装置 2 顶撑连接，二者之间用真空橡胶条作真空密封。通过液压升降装置 2，向下带动炉底 6 和石墨坩埚底 8'
30 与所述石墨坩埚侧壁 8 分离，通过液压升降装置 2 向上顶撑该炉底 6，使该炉

底 6 与不锈钢真空炉壳 7 之间的真空橡胶条压紧，达到真空密封。操纵炉底的升降达到了自动排渣目的。之所以能采用升降炉底来排渣，是因为熔炼温度 $\leq 760^{\circ}\text{C}$ ，物料中任何物质都远未达到熔化条件，渣为干渣，具有原物料的同样流动性。

5 恒温结晶室的中心处，在结晶室外壳 14 上并在壳体内部中心位置装有垂直方向延伸的中心加热管 16，若干块平等距离的多孔结晶板 15 安装在一筒状支承体上，该筒状支承体又套装于所述中心加热管 16 外，结晶室内壳 13 及多孔结晶板 15，是通过螺栓螺母 12，与结晶室外壳 14 固联为一体，旋下螺母 12，可取下全部多孔结晶板及结晶室内壳，以便剥离产品。该结晶室内壳 13 和外壳 14 之间存在一个微小的环形缝隙，此缝隙是为了方便取出结晶室内壳 13，由于此缝隙不允许砷蒸气进去结晶，否则将造成内壳 13 结死而无法取出的事故，为了防止这种事故的发生，须将此环形缝隙的下端适当填塞海绵状耐火材料。

15 熔炼室的温度控制是利用装在升降炉底 6 处的热电偶 5 作信息反馈，反馈到中频感应加热装置上的控温装置上，控温装置内的可控硅根据反馈来的信息，能自动调整中频电压的高低，即调整中频输出功率的大小，从而达到控温目的。恒温结晶室的控温有专用的独立的控温装置，它的控温原理与熔炼室的控温原理相同，同样是用装在结晶室外壳 14 上的热电偶 5 作信息反馈，控温装置根据变化的信息自动调整绕在中心加热管 16 上的电炉丝的加热功率大小，从而达到结晶室控温的目的。其中，加热管上的电炉丝必须与砷蒸气彻底隔绝，使其免受砷腐蚀。所述的筒形支承体起到了隔绝砷蒸气进入中心加热腔的作用。

20 恒温结晶室外壳 14，通过收尘进气管 17，与收尘器外壳 18 相连通。当温度升到 $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ 时，从物料中挥发出来的砷的各种硫化物，全部进入收尘室。通过排尘口排出，可作为付产品。

25 收尘室 18 的顶部用不锈钢抽气管接入真空抽气系统。开动真空机组 22，通过真空电磁阀 23 及不锈钢抽气管，使整个组合系统达到真空要求。利用充气阀 21，可进行系统的充气检漏。利用联接在测压管 20 上的 U 型压力计及麦氏真空计，可测出系统的真空度。

请参阅图 3 所示的用于真空无污染提取元素砷的系统的另一结构示意图，

简要说明熔炼装置的另一种结构特征及工作原理，其它装置的安装描述与图 2 一致。

5 放在真空炉支承 24 上的陶瓷制真空炉壳 7 内，并用螺钉 13 及炉壳定位螺钉杆 17 得到固定。由于特制的工业陶瓷炉壳不但能满足高真空下不漏气，还能满足电磁感应加热所需的不导磁、不导电、耐高温、高强度的特殊要求，因此充许把感应器 10 套放在工业陶瓷炉壳 7 的外面，这种结构可以彻底消灭真空放电现象，提高了加热系统的工作可靠性，同时甩掉了常规真空炉为防止真空放电所必须的中频隔离变压器，节约了隔离变压器本身的电耗。更有意义的是：用不锈钢作真空炉外壳，不得不把感应器放在不锈钢炉壳里面，这就导致了不锈钢炉壳的磁感应发热。增加了无用的电耗。本发明采用特制的陶瓷真空炉壳，总耗电在同功率下可节约 20—30%。

陶瓷真空炉壳 7 内，装有石墨坩埚壁 8，石墨坩埚底 8'，石墨坩埚盖 26，石墨坩埚底 8' 的中心垂直安装有一个中空的聚排气管 9。陶瓷炉壳与石墨坩埚之间的环形缝隙填塞绝热材料 4。

15 以毒砂精矿为物料，现通过下列实验数据对本方法做进一步描述：

表 [1] 含砷精矿物料粒径对砷挥发量的影响

砷挥发量	kg	650	740	796	848
	%	<75%	<85%	≤91%	97%
粒径 (mm)		5—10	3—5	1—3	0.1—2
温度 (℃)		750			
残压 (Pa)		1—50			
装料量 (kg)		2500			
蒸馏时间 (h)		4			
精矿砷品位 (%)		35			

从表 [1] 中可知，当温度、残压等五个条件不变的情况下，粒径为 0.1—2 mm 时，可得到最佳蒸馏效果。

为表明砷的硫化物挥发速率与温度的关系，我们用微型真空炉做了试验，

20 试验结果列于表 [2]

表 [2] 温度对砷的硫化物挥发速率的影响

砷的硫化物	克	1	5	9.5	9.8
挥发量	%	10%	50%	95%	100%
温度 (°C)		300	400	450	500
粒度 (mm)		0.1—2			
残压 (Pa)		50			
装料量 (g)		100			
蒸馏时间 (min)		30			
硫化砷品位 (%)		10			

从表[2]可知, 温度在 450°C 时, 30 分钟内, 95% 砷的硫化物已挥发, 若继续延长时间, 可 100% 的挥发。所以, 450—500°C 为砷的硫化物的最佳分解温度。

为表明 FeS_2 分解与温度的关系, 也同样用微型真空炉作了试验, 试验结果列于表[3]

5

表[3] FeS_2 分解与温度的关系

硫的析出量	克	0	0.53	4.24	5.2	5.3
	%	0	10%	80%	98%	100%
温度 (°C)		300	450	500	550	600
粒度 (mm)		0.1—2				
残压 (Pa)		50				
装料量 (g)		100				
蒸馏时间 (h)		1				
硫化铁的品位 (%)		20				

从表[3]可知, 当温度为 550°C 时, FeS_2 可以大量分解: $\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{S}(\text{气})$, 此温度达到 98%。若再延长时间可 100% 的分解。所以, 550—600°C 为 FeS_2 的最佳分解温度。

表[4]

温度对砷挥发量的影响

砷挥发量	Kg	175	350	700	860
	%	20%	40%	80%	>98%
温度 (°C)		550-600	600-650	650-700	700-750
粒度 (mm)		0.1—2			
残压 (Pa)		1—50			
装料量 (g)		2500			
蒸馏时间 (h)		4			
精矿砷品位 (%)		35			

从表[4]可知，当粒径、残压等五个条件不变时，当温度为 650—700℃时，砷的挥发量达到 80%，当温度为 700—750℃时，砷的挥发量最大。此时的渣仍为干渣，不结快，不熔化。保持着原物料的良好流动性。显然，若蒸馏时间持续延长，挥发量还要增加。

5 实施例 1:

请参阅附图 1 用于真空无污染提取元素砷的方法流程图，将 2.5 吨毒砂精矿粉碎成粒径为 1mm 后放入石墨坩埚内，加入 62 公斤废铁粉来固定硫，使硫以 FeS 的形式留在渣中，拧紧结晶室安装螺母 12，开始启动中频加热装置。实验条件如表[5]所示，为排除毒砂精矿中的水蒸气 and 少量灰尘，将温度升到 100℃后保温 2 小时，精矿中产生的水蒸气连同少量灰尘一同聚集到中心多斜孔聚排气管 9 内，同时把水蒸气排出管 1 接到抽风机上，使水蒸气连同少量灰尘经炉底紧固螺钉 27 及水蒸气排出管 1 排出炉外。当水蒸气排完后，堵死水蒸气排出口；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，继续升温，当熔炼室和结晶室的温度都升到 300℃后保温 2 小时，精矿中砷的硫化物挥发为气态(如 As₂S₂、As₄S₄、As₂S₃ 等)，并经聚排气管的斜孔聚集到聚排气管 9 的中心，流进结晶室后，继续流到收尘室；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度保持在 300℃，利用中频加热装置将熔炼室温度升到 500℃后保温 2 小时，分解出的元素硫与原料中的废铁粉化合成 FeS，使元素硫以 FeS 的形式留在渣中；为得到毒砂精矿中的元素砷，将熔炼室继续升温到 600℃后保温 7 小时，将结晶室降

温到 270℃后保温 7 小时，产生的元素砷蒸气从最邻近的一个斜孔排入聚排气管的中心，形成砷气流，不断往上流进恒温结晶室，并在多孔结晶板 15 上结晶成 a 砷产品。

对熔炼室和结晶室内、外壳体采取降温措施。当温度降到 150℃以下时，
5 从充气阀 11 充入大气，直到 U 型压力计的水银柱高差为零时，吊开结晶室剥离产品及排渣。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 80%，精矿的脱砷率为 50%。
实施例 2：

采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 150℃后保温 2 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，
10 将熔炼室和结晶室的温度都升到 320℃后保温 2 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度降温到 300℃，将熔炼室温度升到 530℃后保温 2 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室保持 300℃后保温 7 小时，将熔炼室继续升温到 630℃后保温 7 小时，在多孔结晶板 15 上结晶成 a 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 82%，精矿的脱砷率为 55%。

15 实施例 3：

采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 200℃后保温 1.5 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，
20 将熔炼室温度升到 350℃，将结晶室的温度升到 300℃，后保温 1.5 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度升温到 320℃，将熔炼室温度升到 570℃后保温 1.5 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室降温到 300℃后保温 6 小时，将熔炼室继续升温到 650℃后保温 6 小时，在多孔结晶板 15 上结晶成 a 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 85%，精矿的脱砷率为 60%。

实施例 4：

25 采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 200℃后保温 1.5 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，将熔炼室温度升到 400℃，将结晶室的温度升到 350℃，后保温 1.5 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度升温到 400℃，将熔炼室温度升到 600℃后保温 1.5 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，
30 将结晶室降温到 320℃后保温 6 小时，将熔炼室继续升温到 670℃后保温 6 小时，

在多孔结晶板 15 上结晶成 a 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 97%，精矿的脱砷率为 70%。

实施例 5:

采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 230℃后保温 1.3 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，将熔炼室温度升到 400℃，将结晶室的温度升到 300℃，后保温 1.5 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度保持 300℃，将熔炼室温度升到 570℃后保温 2 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室温度保持 300℃保温 6 小时，将熔炼室继续升温到 680℃后保温 6 小时，在多孔结晶板 15 上结晶成 a 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 86%，精矿的脱砷率为 80%。

实施例 6:

采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 230℃后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，将熔炼室温度升到 450℃，将结晶室的温度升到 400℃，后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度保持 400℃，将熔炼室温度升到 600℃后保温 1 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室降温到 350℃后保温 5 小时，将熔炼室继续升温到 700℃后保温 5 小时，在多孔结晶板 15 上结晶成 a 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 99%，精矿的脱砷率为 90%。

实施例 7:

采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 230℃后保温 1.3 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，将熔炼室温度升到 450℃，将结晶室的温度升到 330℃，后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度升温到 450℃，将熔炼室温度升到 550℃后保温 2.5 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室降温到 320℃后保温 4.5 小时，将熔炼室继续升温到 730℃后保温 4.5 小时，在多孔结晶板 15 上结晶成 a 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 99%，精矿的脱砷率为 94%。

实施例 8:

采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 250℃后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，将熔炼室温度升到 500℃，将结晶室的温度升到 430℃，后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度降温到 400℃，将熔炼室温度升到 620℃后保温 1 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室降温到 350℃后保温 5 小时，将熔炼室继续升温到 730℃后保温 6 小时，在多孔结晶板 15 上结晶成 α 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 99%，精矿的脱砷率为 97%。

实施例 9:

10 采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 280℃后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，将熔炼室温度升到 480℃，将结晶室的温度升到 450℃，后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度降温到 430℃，将熔炼室温度升到 620℃后保温 1 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室降温到 320℃后保温 3 小时，将熔炼室继续升温到 750℃后保温 3 小时，在多孔结晶板 15 上结晶成 α 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 99%，精矿的脱砷率为 98%。

实施例 10:

20 采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 300℃后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，将熔炼室温度升到 500℃，将结晶室的温度升到 450℃，后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度保持 450℃，将熔炼室温度升到 620℃后保温 1 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室降温到 340℃后保温 3 小时，将熔炼室继续升温到 760℃后保温 3 小时，在多孔结晶板 25 15 上结晶成 α 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 99%，精矿的脱砷率为 98%。

实施例 11:

30 采用实施例 1 的相同的实验步骤，所不同是为排除毒砂精矿中的水蒸气和少量灰尘，将温度升到 300℃后保温 1 小时；为排除毒砂精矿中挥发的砷的硫化物，将熔炼室温度升到 480℃，将结晶室的温度升到 350℃，后保温 1 小时；

为排除毒砂精矿中分解出的气态元素硫，将结晶室温度升温到 420℃，将熔炼室温度升到 580℃后保温 1.8 小时；为得到毒砂精矿中的元素砷，将结晶室降温到 350℃后保温 3 小时，将熔炼室继续升温到 750℃后保温 3.5 小时，在多孔结晶板 15 上结晶成 α 砷产品。实验结果如表五所示，砷产品的纯度为 99%，精矿的脱砷率为 98%。

表[5]

实 施 例	排水蒸 汽和灰 尘的温 度(°C)	保温 时间 (h)		挥发砷的 硫化物的 温度(°C)		保温 时间 (h)	分解硫的 温度(°C)		保温 时间 (h)	产生砷 蒸气的 熔炼室 温度(°C)	保温 时间 (h)	砷结晶的 结晶室温 度(°C)	保温 时间 (h)	砷的 纯度 (As%)	脱砷 率(%)
		熔炼室	结晶室	熔炼室	结晶室		熔炼室	结晶室							
1	100	2	300	300		2	500	300	2	600	7	270	7	80	50
2	150	2	320	320		2	530	300	2	630	7	300	7	82	55
3	200	1.5	350	300		1.5	570	320	1.5	650	6	300	6	85	60
4	200	1.5	400	350		1.5	600	400	1.5	670	6	320	6	97	70
5	230	1.3	400	300		1.5	570	300	2	680	6	300	6	86	80
6	230	1	450	400		1	600	400	1	700	5	350	5	99	90
7	230	1.3	450	330		1	550	450	2.5	730	4.5	320	4.5	99	94
8	250	1	500	430		1	620	400	1	730	5	350	5	99	97
9	280	1	480	450		1	620	430	1	750	3	320	3	99	98
10	300	1	500	450		1	620	450	1	760	3	340	3	99	98
11	300	1	480	350		1	580	420	1.8	750	3.5	350	3.5	99	98

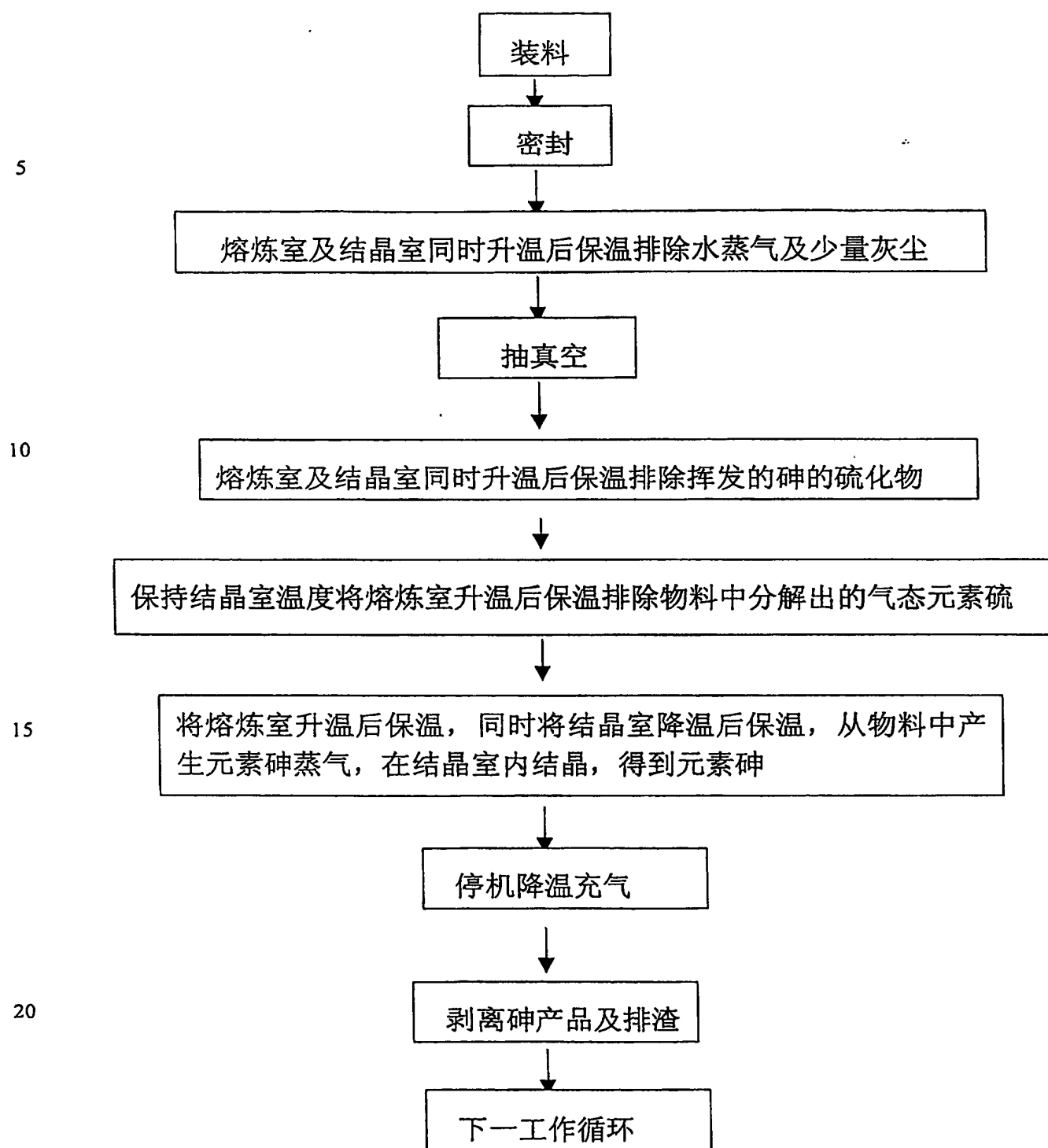


图 1

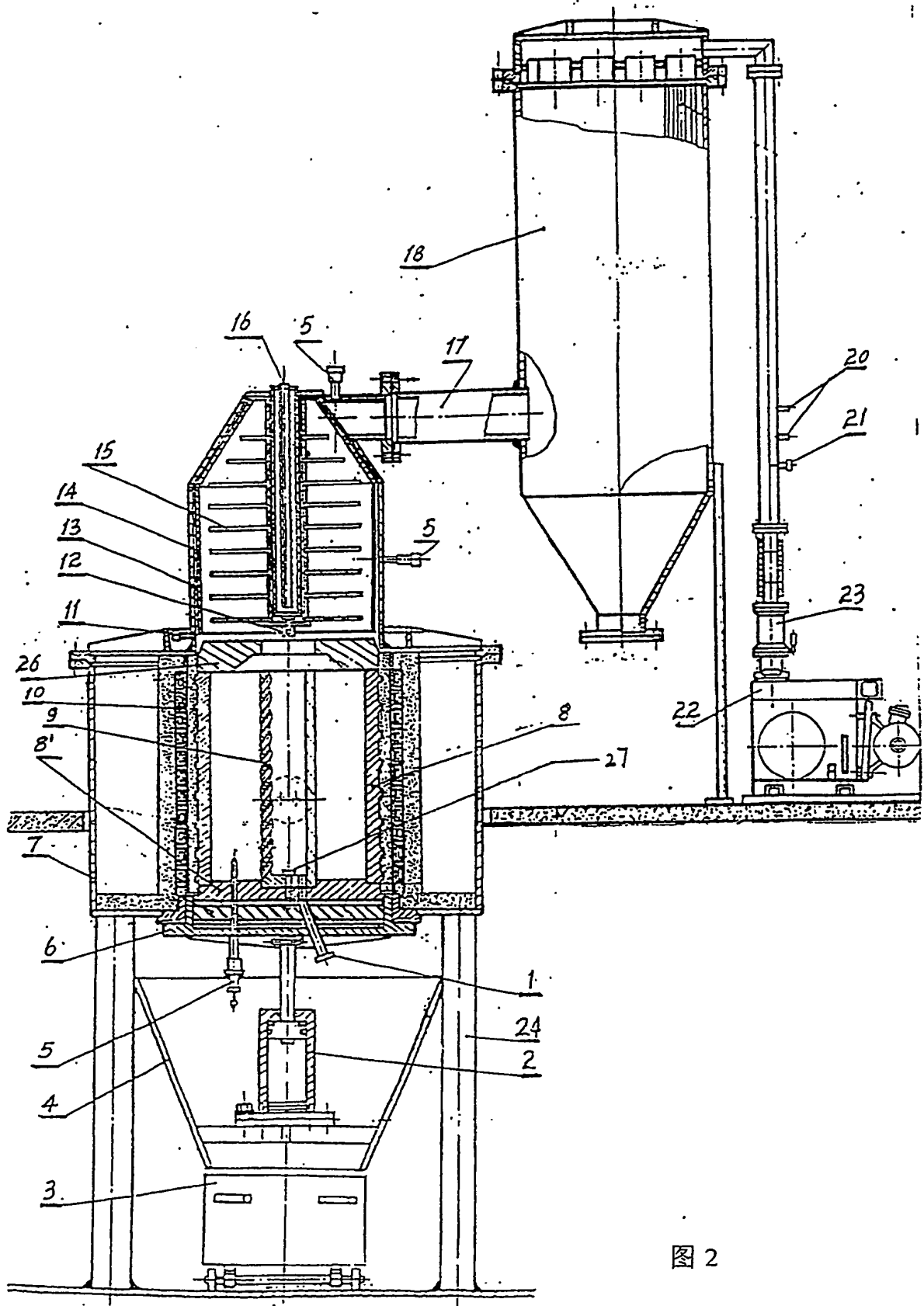


图 2

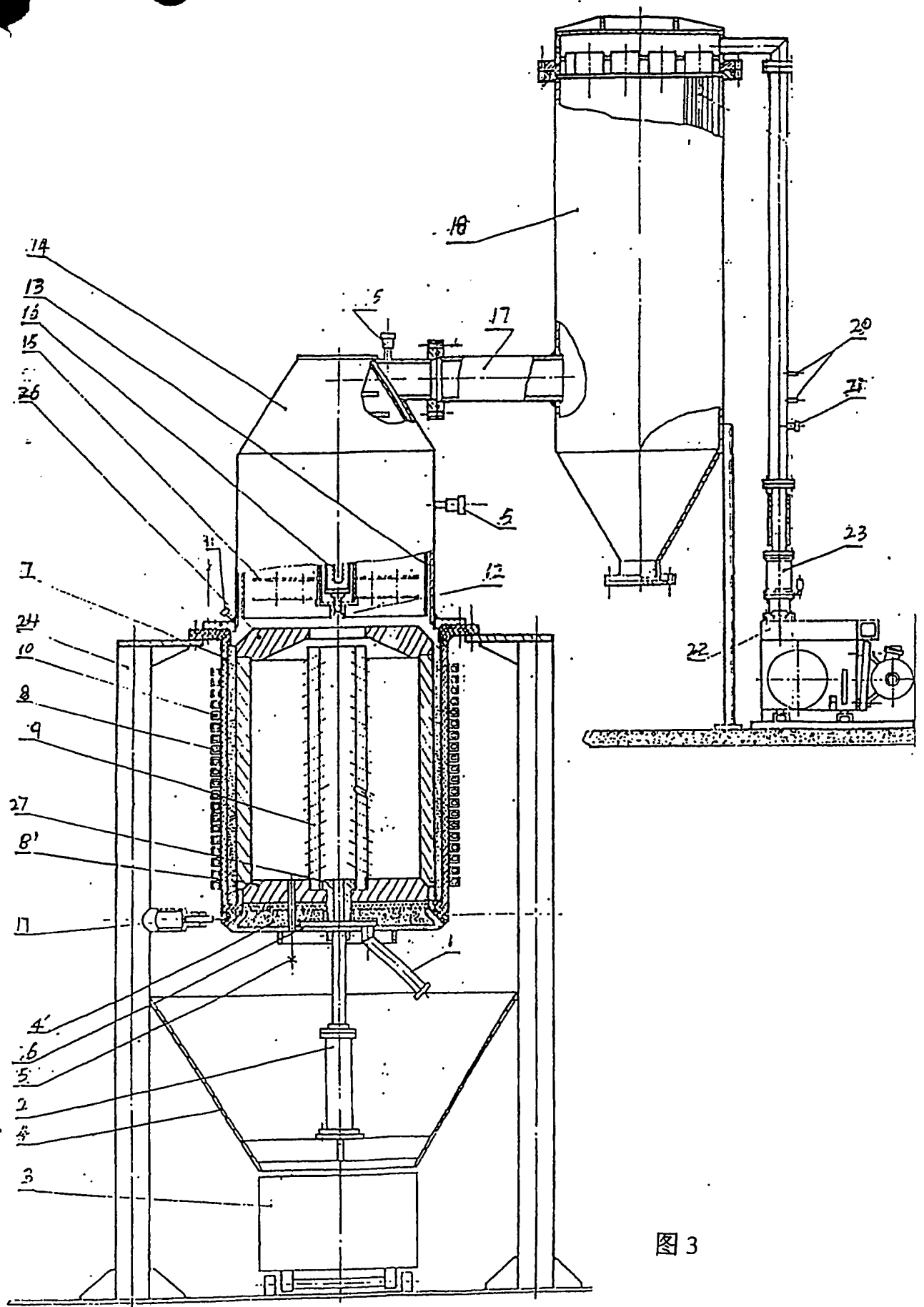


图 3